



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARKS OFFICE

TJK/190

In re Application of: Byoung-Youp Kim et al.

) METHOD OF FORMING
) A MOCVD-TiN THIN FILM
)
)
)
)

09, 927 003

Filed: August 8, 2001

1762

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231
Box: Patent Applications

Sir:

Submitted herewith is the certified copy of the original Korean foreign application for the above referenced application based on a direct national filing in the U.S. on August 8, 2001. This U.S. application claims the priority from Korean application No: 2000.46691 filed on August 11, 2000 and meets the formality requirements set forth under 35 U.S.C. § 119.

Date: 8/16/01

Wildman, Harrold, Allen & Dixon
0225 West Wacker Drive
Chicago, IL 60606
Ph. (312) 201-2000
Fax (312) 201-2555

Respectfully submitted,

By: [Signature]

Timothy J. Keefer, Reg. No. 35,567

RECEIVED
SEP 21 2001
TC 1700

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on

8/16/01
Christine Parker



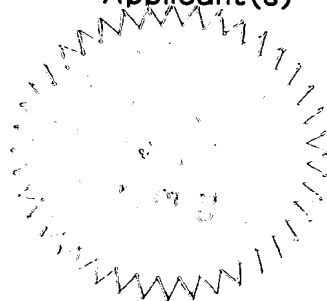
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2000년 제 46691 호
Application Number

출원 년 월 일 : 2000년 08월 11일
Date of Application

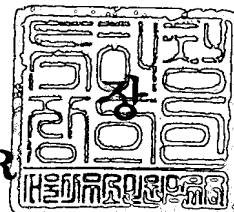
출원 인 : 주성엔지니어링(주)
Applicant(s)



2000 년 08 월 31 일

RECEIVED
SEP 21 2001
TC 1700

특 허 청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.08.11
【국제특허분류】	C23C
【발명의 명칭】	MOCVD -TiN 박막 형성방법
【발명의 영문명칭】	Method of forming a MOCVD-TiN thin film
【출원인】	
【명칭】	주성엔지니어링 주식회사
【출원인코드】	1-1998-096743-0
【대리인】	
【성명】	허진석
【대리인코드】	9-1998-000622-1
【포괄위임등록번호】	1999-055099-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병엽
【성명의 영문표기】	KIM,Byoung Youp
【주민등록번호】	700524-1691227
【우편번호】	449-840
【주소】	경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 극동 임광아파트 306동 1702호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김형석
【성명의 영문표기】	KIM,Hyung Seok
【주민등록번호】	710516-1037829
【우편번호】	139-240
【주소】	서울특별시 노원구 공릉동 604-11 대동아파트 101동 404호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 허진 석 (인)

【수수료】

【기본출원료】	14	면	29,000	원
【가산출원료】	0	면	0	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	29,000	원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

TDEAT를 전구체로 사용하여 MOCVD법으로 TiN박막을 증착하는 방법에 관하여 개시한다. 본 발명은, TDEAT 전구체의 증기와 NH₃ 기체를 함께 반응챔버에 공급함으로써 상기 반응챔버 내의 서셉터에 안착된 기판 상에 TiN을 증착하되, 상기 TDEAT 전구체의 기화속도와 상기 NH₃ 기체의 유속의 비가 1mg/min: 20sccm ~ 1mg/min:100sccm이 되도록 하여 상기 TDEAT 전구체 증기와 상기 NH₃ 기체를 상기 반응챔버로 공급하여 상기 반응챔버의 압력이 0.5 ~ 3.0 Torr가 되도록 유지시키고, 상기 기판을 300~400℃로 가열함으로써 상기 기판 상에 TiN박막을 증착하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 박막내의 탄소 함량이 작고, 비저항이 낮으며, 단차피복성이 우수한 TiN박막을 비교적 저온에서 형성시킬 수 있다.

【대표도】

도 2

【색인어】

MOCVD, TDEAT, TiN, 탄소

【명세서】**【발명의 명칭】**

MOCVD-TiN 박막 형성방법 {Method of forming a MOCVD-TiN thin film}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래의 샤워헤드(shower head) 방식의 TiN박막 증착장치를 설명하기 위한 개략도;

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 TiN박막 형성방법에 사용되는 박막증착장치를 설명하기 위한 개략도;

도 3은 본 발명에 따라 증착된 TiN박막의 깊이에 따른 조성분석 결과를 나타내는 그래프;

도 4는 본 발명에 따라 증착된 TiN박막의 단차피복성을 살펴보기 위한 SEM 단면사진;

도 5는 본 발명에 따라 증착된 TiN박막의 비저항과 그 증착속도를 나타내는 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 TiN박막 형성방법에 관한 것으로서, 특히 TDEAT(Tetrakis Diethylamido Titanium)를 전구체(precursor)로 사용하여 MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor

Deposition)법으로 TiN박막을 증착하는 방법에 관한 것이다.

<7> 종래에는 우수한 막특성과 공정의 용이함으로 인해 스퍼터링(sputtering) 방법으로 TiN 박막을 형성하였다. 그러나, 소자의 집적도가 증가함에 따라 우수한 단차 피복성(step coverage)을 가지는 TiN 박막이 요구되었고, 이에 따라 TiCl_4 와 NH_3 을 반응기체로 사용하는 CVD 공정이 개발되었다. TiCl_4 를 사용하여 형성된 CVD-TiN 박막은 우수한 단차 피복성을 갖지만 TiCl_4 소스기체의 특성상 공정온도가 600°C 이상이 되어야만 염소(Cl) 함량이 적은 TiN 박막을 얻을 수 있다. 따라서, 이 공정은 다층배선공정이나 저온공정의 TiN 박막을 필요로 하는 공정에는 적합하지 않다.

<8> 이에 따라, 보다 저온에서 TiN 박막을 형성시킬 수 있는 MOCVD-TiN 증착공정이 개발되었다. MOCVD-TiN 증착공정에 주로 사용되는 전구체로는 TDMAT(Tetrakis Dimethylamido Titanium, $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$), TDEAT(Tetrakis Diethylamido Titanium, $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$), TEMAT(Tetrakis Methylethylamido Titanium, $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$) 등이 있다. 그러나, 이러한 전구체를 사용하여 열분해에 의한 증착을 할 경우에는 탄소(carbon) 함량이 높은 다공성(porous) TiN박막이 형성되기 때문에, 이를 극복하기 위한 다양한 박막형성방법이 개발되었다.

<9> 예컨대, TDMAT를 전구체로 사용할 경우에는 TDMAT의 증기와 NH_3 기체가 격렬하게 반응하여 TiN박막 내에 탄소의 함량이 많아지고 TiN박막의 치밀성이 떨어지므로

로, 박막의 질을 개선하기 위하여 TiN박막 증착후에 N_2 또는 H_2 플라즈마 처리 공정을 행한다. 그러나, 이 방법에 의할 경우에는 플라즈마 처리를 수반하기 때문에 반응기내에 파티클의 발생가능성이 높아지고 공정시간이 길어진다는 단점이 있다. 또한, 콘택홀의 내부는 플라즈마 처리가 제대로 되지 않기 때문에 TiN박막을 콘택홀 내부에 형성시킬 경우에는 그 막질을 개선하기가 힘들다는 단점이 있다. 콘택홀의 크기가 작아질수록 이러한 단점은 더욱 두드러지게 나타난다.

<10> 이에 반해 TDEAT를 전구체로 사용할 경우에는 TDMAT를 전구체로 사용할 경우에 비해 우수한 박막이 형성된다는 것이 일부 제한적으로 알려져 있다. 미국특허 제5,139,825호에는 전이금속 아미도 화합물(transition metal amido compound) 전구체와 NH_3 기체를 이용하여 TiN박막을 형성시키는 방법이 개시되었다. 그러나, 이 특허에서는 100~400℃의 온도범위와 대기압보다 낮은 압력에서 공정이 진행된다는 정도의 대략적인 공정조건만이 제시되었을 뿐이다.

<11> 그리고, 미국특허 제5,672,385호에는 TDEAT 전구체와 NH_3 기체를 이용하여 TiN박막을 증착하는 기술이 개시되었다. 그러나, 이 경우 역시 0.00075 ~ 0.1125 Torr의 매우 낮은 압력범위만이 공정조건으로서 제시되었을 뿐이고, 이 특허에서 제시된 데이터를 보면 단차피복성은 다소 개선되었지만 박막의 비저항은 개선시키지 못하였음을 알 수 있다.

<12> 한편, 종래에는 도 1에 도시된 바와 같은 샤워헤드(shower head) 방식으로 TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체를 반응기로 공급함으로써 TiN박막을 증착하였다. 도 1을 참조하면, TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체는 서셉터(30)와 대향하도록 서셉터(30) 상부에

설치되는 샤워헤드(20)를 통해서 반응챔버(10)로 주입되고, 서셉터(30) 하부에 설치되는 배기부(50)를 통하여 외부로 배출된다. 기판(40)은 서셉터(30) 상에 안착되며, TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체가 반응하여 기판(40) 상에 TiN박막이 형성되도록 서셉터(30)에 내장된 히터(미도시)에 의해 가열된다.

<13> 그러나, 샤워헤드(20)를 기체주입관으로 사용할 경우에는 파티클의 발생 소스(source)가 많으며, 특히 샤워헤드(20)에서 분사되는 기체가 곧 바로 기판(40)에 닿기 때문에 온도의 급격한 변화에 의해 파티클이 많이 발생하게 된다. 또한, 샤워헤드(20)와 기판(40)이 바로 근접하여 마주보기 때문에 샤워헤드(20)가 고온일 뿐만 아니라 샤워헤드(20)의 온도만을 독립적으로 조절하기가 어렵다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 적절한 공정장치와 구체적인 공정조건에서 TDEAT 전구체를 사용하여 MOCVD법으로 TiN박막을 증착함으로써, 비교적 저온에서 박막내의 탄소 함량이 작고, 비저항이 낮으며, 단차피복성이 우수한 TiN박막을 형성시킬 수 있는 TiN박막 형성방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 예에 따른 TiN박막 형성방법은, TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체를 함께 반응챔버에 공급함으로써 상기 반응챔버 내의 서셉터에 안착된 기판 상에 TiN을 증착하되, 상기 TDEAT 전구체의 기화속도와 상기 NH_3 기체의 유속의 비가 $1\text{mg}/\text{min}:20\text{sccm} \sim 1\text{mg}/\text{min}:100\text{sccm}$ 이 되도록 하여 상기 TDEAT 전구체 증기와 상기 NH_3 기체를 상기 반응챔버로 공급하여 상기 반응챔버의 압력이 0.5 ~

3.0 Torr가 되도록 유지시키고, 상기 기판을 300~400℃로 가열함으로써 상기 기판 상에 TiN박막을 증착하는 것을 특징으로 한다.

<16> 여기서, 상기 기판은 320~380℃의 온도로 가열되고, 상기 반응챔버는 0.5~1.5 Torr의 압력으로 유지되며, 상기 TDEAT 전구체는 10~50mg/min의 속도로 기화되어 상기 반응챔버로 공급되고, 상기 NH₃ 기체는 500~3000sccm의 유속으로 상기 반응챔버로 공급되는 것이 특히 바람직하다.

<17> 그리고, 상기 반응챔버는 그 외벽에 설치되는 열교환기를 더 구비하며, 상기 반응챔버의 벽이 상기 열교환기에 의해 50~150℃의 온도로 유지되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응챔버는 상부가 돔형태로 되어있고, 상기 반응챔버의 내부에는 상부로 기체를 분사시키는 복수개의 가스인젝터가 설치되며, 상기 TDEAT 전구체의 증기와 상기 NH₃ 기체는 서로 다른 상기 가스인젝터를 통하여 상기 반응챔버의 상부로 각각 분사되는 것이 바람직하다.

<18> 한편, 운반기체로써 Ar이나 He 기체를 100~1000 sccm의 유속으로 상기 반응챔버로 더 흘려보낼 수도 있다.

<19> 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다.

<20> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 TiN박막 형성방법에 사용되는 박막증착장치를 설명하기 위한 개략도이다. 도 2를 참조하면, 반응챔버(110)의 상부는 돔형태를 하며, 반응챔버(110) 내부에는 상부로 기체를 분사시키는 복수개의 가스인젝터(120)가 설치되어

있다. 그리고, 반응챔버(110)의 외벽에는 열교환기(160)가 설치되어 있다. 열교환기(160)는 온도제어기(170)에 의해 일정한 온도로 유지된다. 기판(140)은 서셉터(130)에 내장된 히터(미도시)에 의해 가열될 수 있도록 서셉터(130) 상에 수평 안착되며, 가스인젝터(120)는 서셉터(130)의 옆 공간에 설치된다. 가스배출관(150)은 반응챔버(110)의 하부에 설치된다.

<21> 도 2의 박막증착장치를 이용하여 본 발명에 따른 TiN박막 형성방법을 설명하면 다음과 같다. TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체는 서로 다른 가스인젝터(120)를 통하여 반응챔버(110)의 상부로 각각 분사된다. 따라서, TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체는 반응챔버의 돔형 상부벽에 먼저 충돌한 후에 가운데 부분으로 유도되어 간다.

<22> 이 때, 서셉터(130)에 내장된 히터(미도시)를 이용하여 기판(140)을 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 의 온도가 되도록 가열하고, 반응챔버(110)를 0.5 ~ 3.0 Torr의 압력으로 유지시킨다. 그리고, 열교환기(160)를 이용하여 반응챔버(110)의 벽을 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지시킨다. 바람직하게는, 기판(140)을 $320\sim 380^\circ\text{C}$ 의 온도가 되도록 가열하고, 반응챔버(110)를 0.5~1.5 Torr의 압력으로 유지시키며, 반응챔버(110)의 벽을 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도가 되도록 가열시킨다.

<23> 가스인젝터(120)를 통하여 분사되는 기체가 반응챔버(110)의 벽에 먼저 닿기 때문에 반응챔버(110)의 벽이 너무 차거나 뜨거우면 파티클이 많이 생긴다. 따라서, 이와 같이 반응챔버(110)의 벽을 적절한 온도로 가열시켜 주는 것이다.

<24> TDEAT 전구체는 $10\sim 50\text{mg/min}$ 의 속도로 기화시켜 반응챔버(110)로 공급하고, NH_3 기체는 $500\sim 3000\text{sccm}$ 의 유속으로 반응챔버(110)로 공급한다. 이 때, TDEAT 전구체의 기화속도와 NH

3 기체의 유속의 비가 1mg/min: 20sccm ~ 1mg/min:100sccm 이 되도록 하는 것이 바람직하다. TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체 이외에 운반기체로써 Ar이나 He 기체를 100~1000 sccm으로 반응챔버(110)에 더 흘려보낼 수도 있다. 이 때, Ar이나 He 기체의 유속이 200~500sccm인 경우가 특히 바람직하다.

<25> 도 3은 본 발명에 따라 증착된 TiN박막의 깊이에 따른 조성분석 결과이다. 도 3을 참조하면, Ti과 N의 조성의 거의 1:1인 균일한 TiN박막이 형성되어 있고, TiN박막 전체에 걸쳐 탄소의 함량이 매우 작음을 확인할 수 있다.

<26> 도 4는 본 발명에 따라 증착된 TiN박막의 단차피복성을 살펴보기 위한 SEM 단면사진으로서, 직경이 약 $0.35\mu\text{m}$ 이며 종횡비(aspect ratio)가 약 7:1인 콘택홀을 먼저 형성한 후에 TiN박막을 증착한 경우에 대한 것이다. 도 4를 참조하면, 기판의 표면에는 약 160Å, 콘택홀의 내벽에는 약 130Å, 콘택홀의 저면에는 약 110Å의 두께로 TiN박막이 각각 증착되었음을 볼 수 있다. 따라서, 기판의 표면에 형성된 TiN박막의 두께를 기준으로 하여 볼 때, 콘택홀의 내벽에는 약 81%, 콘택홀의 저면에는 약 70%의 두께를 갖는 TiN박막이 형성된 셈이 된다. 콘택홀의 크기를 고려할 때 이는 매우 우수한 단차피복성을 나타내는 것이다.

<27> 도 5는 TDEAT 전구체를 30mg/min의 속도로 기화시켜 반응챔버로 공급하고, 운반기체로써 아르곤 기체를 300sccm의 유속으로 반응챔버로 공급하면서, NH_3 기체의 유속을 달리 하였을 때에 측정된 TiN박막의 비저항과 증착속도이다. 도 5를 참조하면, NH_3 기체의 유속이 600sccm 정도가 될 때부터 즉, TDEAT 전구체의 기화속도와 NH_3 기체의 유속의 비가 1mg/min:20sccm 정도가 될 때부터 비저항이 $550\ \mu\Omega\text{cm}$ 이하가 되어 충분히 낮아짐을 볼 수 있다.

【발명의 효과】

<28> 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 TiN박막 형성방법에 의하면, 구체적인 공정조건 하에서 TDEAT 전구체와 NH_3 기체를 사용하여 MOCVD법으로 TiN박막을 증착함으로써 박막 내의 탄소 함량이 작고, 비저항이 낮으며, 단차피복성이 우수한 TiN박막을 비교적 저온에서 형성시킬 수 있다. 특히, 가스인젝터(120)를 이용하여 TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체를 반응챔버(110)의 돔형 상부로 분사시킴으로써 이러한 효과를 더욱 극대화시킬 수 있다.

<29> 본 발명은 상기 실시예에만 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 많은 변형이 가능함은 명백하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

TDEAT 전구체의 증기와 NH_3 기체를 함께 반응챔버에 공급함으로써 상기 반응챔버 내의 서셉터에 안착된 기판 상에 TiN을 증착하는 TiN박막 형성방법에 있어서,

상기 TDEAT 전구체의 기화속도와 상기 NH_3 기체의 유속의 비가 $1\text{mg/min: } 20\text{sccm} \sim 1\text{mg/min: } 100\text{sccm}$ 이 되도록 하여 상기 TDEAT 전구체 증기와 상기 NH_3 기체를 상기 반응챔버로 공급하여 상기 반응챔버의 압력이 $0.5 \sim 3.0 \text{ Torr}$ 가 되도록 유지시키고, 상기 기판을 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 로 가열함으로써 상기 기판 상에 TiN박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 TiN박막 형성방법.

【청구항 2】

제1 항에 있어서, 상기 기판이 $320 \sim 380^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 TiN박막 형성방법.

【청구항 3】

제1 항에 있어서, 상기 반응챔버가 $0.5 \sim 1.5 \text{ Torr}$ 의 압력으로 유지되는 것을 특징으로 하는 TiN박막 형성방법.

【청구항 4】

제1 항에 있어서, 상기 반응챔버로 Ar이나 He 기체를 $100 \sim 1000 \text{ sccm}$ 으로 흘려보내는 것을 특징으로 하는 TiN박막 형성방법.

【청구항 5】

제1 항에 있어서, 상기 TDEAT 전구체는 $10 \sim 50\text{mg/min}$ 의 속도로 기화되어 상기 반응

챔버로 공급되고, 상기 NH_3 기체는 500~3000sccm의 유속으로 상기 반응챔버로 공급되는 것을 특징으로 하는 TiN 박막 형성방법.

【청구항 6】

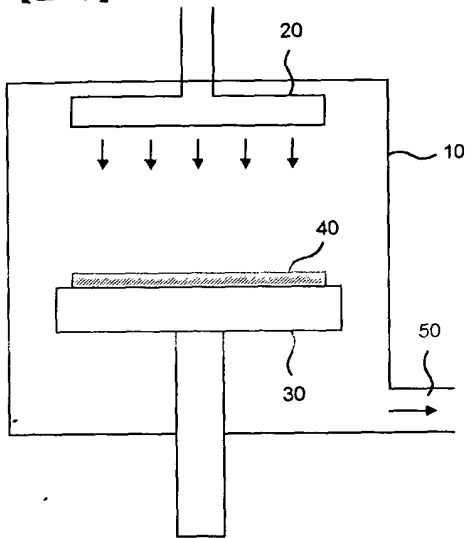
제1 항에 있어서, 상기 반응챔버는 상부가 돔형태로 되어있고, 상기 반응챔버의 내부에는 상부로 기체를 분사시키는 복수개의 가스인젝터가 설치되며, 상기 TDEAT 전구체의 증기와 상기 NH_3 기체는 서로 다른 상기 가스인젝터를 통하여 상기 반응챔버의 상부로 각각 분사되는 것을 특징으로 하는 TiN박막 형성방법.

【청구항 7】

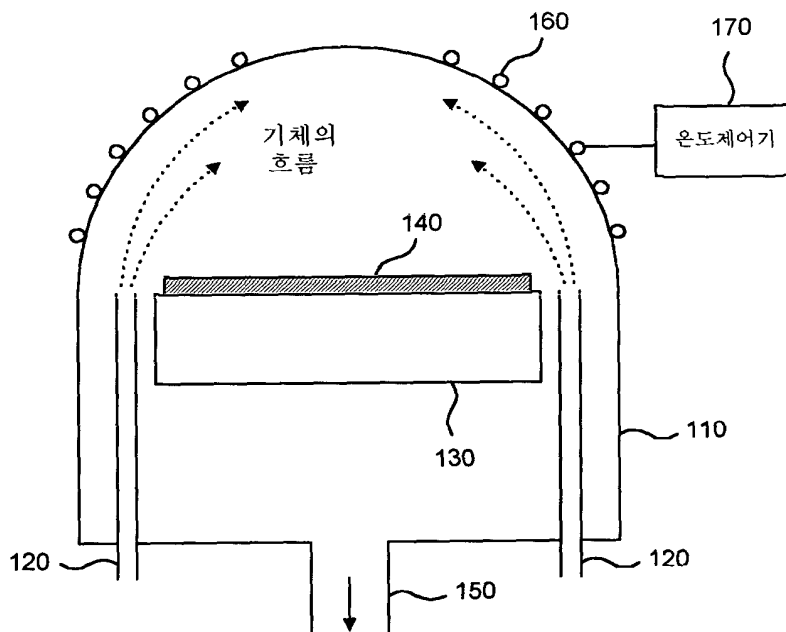
제1 항에 있어서, 상기 반응챔버는 그 외벽에 설치되는 열교환기를 더 구비하며, 상기 반응챔버의 벽이 상기 열교환기에 의해 50~150℃의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 TiN 박막 형성방법.

【도면】

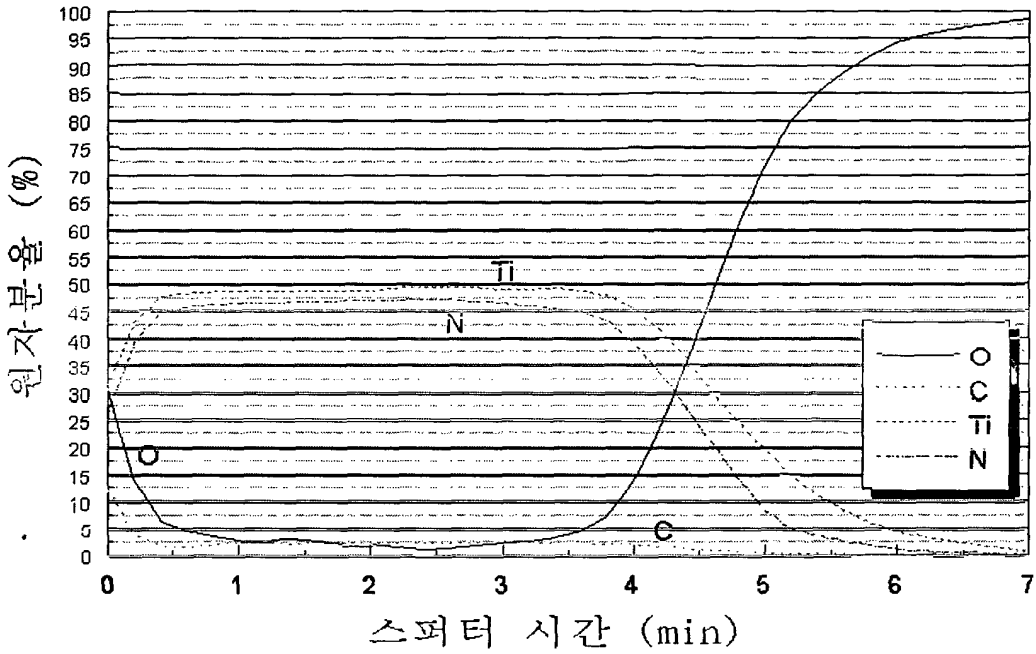
【도 1】



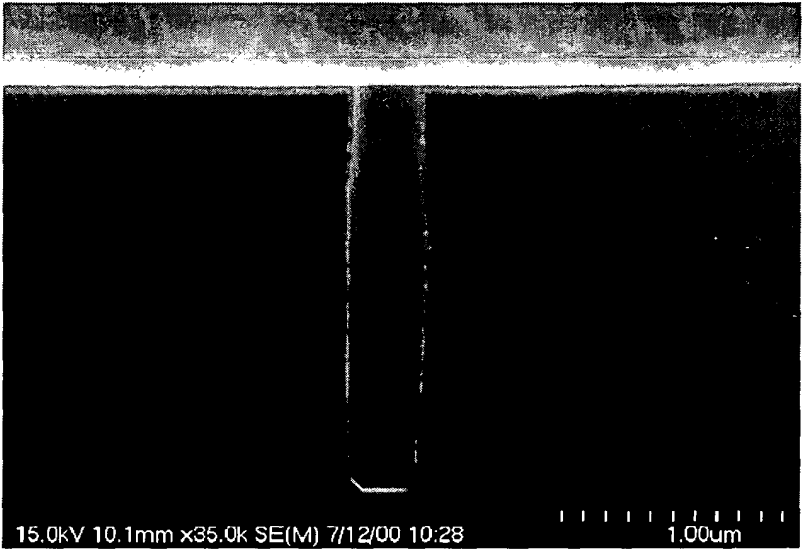
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

